

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006129

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-102617
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 16 June 2005 (16.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

23. 5. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 0 2 6 1 7
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 0 2 6 1 7

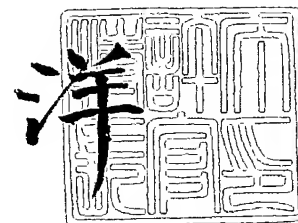
出 願 人
Applicant(s):

旭化成ケミカルズ株式会社

2 0 0 5 年 5 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 4 2 2 8 9

【書類名】 特許願
【整理番号】 X1040370
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 63/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成ケミカルズ株式会社内
 【氏名】 臼井 健敏
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成ケミカルズ株式会社内
 【氏名】 山本 和彦
【特許出願人】
 【識別番号】 303046314
 【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
 【代表者】 藤原 健嗣
【代理人】
 【識別番号】 100108693
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鳴井 義夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068238
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 清水 猛
【選任した代理人】
 【識別番号】 100095902
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 穰
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103436
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 武井 英夫
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 048596
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0314303

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

アミンアダクト (A) と低分子アミン化合物 (B) を主成分とするアミン系硬化剤であって、アミンアダクト (A) の重量平均分子量と数平均分子量の比として定義される分子量分布が 3 以下であって、低分子アミン化合物 (B) の含有量がアミンアダクト (A) 100 質量部に対して 0.001 質量部～1 質量部であることを特徴とするエポキシ樹脂用アミン系硬化剤。

【請求項 2】

25℃で固体状であることを特徴とする請求項 1 記載のエポキシ樹脂用アミン系硬化剤。

【請求項 3】

アミンアダクト (A) がエポキシ樹脂 (C) とアミン化合物 (b1) との反応により得られることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のエポキシ樹脂用アミン系硬化剤。

【請求項 4】

低分子アミン化合物 (B) がイミダゾール類であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂用アミン系硬化剤。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のアミン系硬化剤をイソシアネート (D) と活性水素化合物 (E) の反応により得られた皮膜で被覆したエポキシ樹脂用潜在性硬化剤。

【請求項 6】

請求項 1～5 の硬化剤よりなる群より選ばれる少なくとも 1 種の硬化剤をコアとし、アミン系硬化剤とエポキシ樹脂 (F) の反応生成物をシェルとしてなるエポキシ樹脂用コアシェル型硬化剤。

【請求項 7】

請求項 1～6 の硬化剤よりなる群より選ばれる少なくとも 1 種の硬化剤 100 質量部に対して、10～50, 000 質量部のエポキシ樹脂 (F) を配合してなるエポキシ樹脂用マスターバッチ型硬化剤。

【請求項 8】

エポキシ樹脂 (G) 100 質量部に対して、請求項 1～7 の硬化剤よりなる群より選ばれる少なくとも 1 種の硬化剤をアミン系硬化剤の全量が 0.1～100 質量部となる量含有し、それらを主成分とする一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 9】

エポキシ樹脂 (G) 100 質量部に対して、酸無水物類、フェノール類、ヒドラジド類、およびグアニジン類よりなる群より選ばれる少なくとも 1 種の硬化剤 (H) を 1～200 質量部、請求項 1～7 の硬化剤よりなる群より選ばれる少なくとも 1 種の硬化剤をアミン系硬化剤の全量が 0.1～100 質量部となる量含有し、それらを主成分とする一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する異方導電材料。

【請求項 11】

請求項 8 又は 9 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する導電性接着材料。

【請求項 12】

請求項 8 又は 9 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する絶縁接着材料。

【請求項 13】

請求項 8 又は 9 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する封止材。

【書類名】明細書

【発明の名称】硬化剤および組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な潜在性硬化剤およびそれを用いた一液性エポキシ樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、硬化性が高いうえに、貯蔵安定性にも優れた組成物を与えるエポキシ樹脂組成物用潜在性硬化剤およびそれを用いた一液性エポキシ樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は、その硬化物が、機械的特性、電気的特性、熱的特性、耐薬品性、接着性等の点で優れた性能を有することから、塗料、電気電子用絶縁材料、接着剤等の幅広い用途に利用されている。現在一般に使用されているエポキシ樹脂組成物は、使用時にエポキシ樹脂と硬化剤の二液を混合する、いわゆる二液性のものである。

二液性エポキシ樹脂組成物は室温で硬化しうる反面、エポキシ樹脂と硬化剤を別々に保管し、必要に応じて両者を計量、混合した後、使用する必要があるため、保管や取り扱いが煩雑である。

そのうえ、可使用時間が限られているため、予め大量に混合しておくことができず、配合頻度が多くなり、能率の低下を免れない。

【0003】

こうした二液性エポキシ樹脂配合品の問題を解決する目的で、これまでいくつかの一液性エポキシ樹脂組成物が提案されてきている。例えば、ジシアンジアミド、BF₃-アミン錯体、アミン塩、変性イミダゾール化合物等の潜在性硬化剤をエポキシ樹脂に配合したものである。

しかし、これらの潜在性硬化剤は、貯蔵安定性に優れているものは、硬化温度が高く、一方、低温で硬化するものは貯蔵安定性が低く、例えば-20℃等の低温で貯蔵する必要がある。例えば、ジシアンジアミドは、配合品の貯蔵安定性は、常温保存の場合に6ヵ月以上であるが、170℃以上の硬化温度が必要であり、この硬化温度を低下させるために、硬化促進剤を併用すると、例えば130℃での硬化が可能であるが、一方、室温での貯蔵安定性が不十分であり、低温での貯蔵を余儀なくされる。従って、低温硬化性と貯蔵安定性が共に優れる組成物を与える硬化剤が強く求められている。

【0004】

その要求に対し、アミン系硬化剤のコアを特定のシェルで被覆した所謂マイクロカプセル型の硬化剤が提案され、低温硬化性と貯蔵安定性の両立に関して一定の成果を上げている。例えば、特許文献1には、特定のアミン系硬化剤をコアとし、上記アミン化合物とエポキシ樹脂の反応生成物をシェルとしてなる硬化剤と、エポキシ樹脂とからなる一液性エポキシ樹脂組成物用マスターバッチ型硬化剤が開示されている。

しかし近年、特に電子機器分野において、回路の高密度化や接続信頼性の向上に対応するため、またモバイル機器の軽量化として耐熱性の低い材料を使用するために、あるいは生産性を大幅に改善する目的で、接続材料の一つとして用いられる一液性エポキシ樹脂組成物に対して、貯蔵安定性を損なわずに、硬化性の一層の向上が強く求められ、従来技術ではその達成は困難であった。

【0005】

【特許文献1】特開平01-070523号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、速硬化性と貯蔵安定性を両立し得る一液性エポキシ樹脂組成物およびそれを得るための潜在性硬化剤、そして、貯蔵安定性が高く、低温あるいは短時間の硬化条件であっても、高い接続信頼性、接着強度、高い封止性が得られる異方導電性材料、導電接着材料、絶縁接着材料、封止材料等を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定分子量分布のアミンアダクトに特定比率の低分子アミン化合物を含有するアミン系硬化剤が上記目的に適合していることを見出した。この知見に基づいて、本発明をなすに至った。

即ち、本発明は、下記の通りである。

1) アミンアダクト (A) と低分子アミン化合物 (B) を主成分とするアミン系硬化剤であって、アミンアダクト (A) の重量平均分子量と数平均分子量の比として定義される分子量分布が3以下であって、低分子アミン化合物 (B) の含有量がアミンアダクト (B) 100質量部に対して0.001質量部～1質量部であることを特徴とするエポキシ樹脂用アミン系硬化剤。

2) 25℃で固体状であることを特徴とする上記1) 記載のエポキシ樹脂用アミン系硬化剤。

3) アミンアダクト (A) がエポキシ樹脂 (C) とアミン化合物 (b1) との反応により得られることを特徴とする上記1) 又は2) 記載のエポキシ樹脂用アミン系硬化剤。

4) 低分子アミン化合物 (B) がイミダゾール類であることを特徴とする上記1) ～3) のいずれかに記載のエポキシ樹脂用アミン系硬化剤。

【0008】

5) 上記1) ～4) のいずれか1項に記載のアミン系硬化剤をイソシアネート (D) と活性水素化合物 (E) の反応により得られた皮膜で被覆したエポキシ樹脂用潜在性硬化剤。

6) 上記1) ～5) の硬化剤よりなる群より選ばれる少なくとも1種の硬化剤をコアとし、アミン系硬化剤とエポキシ樹脂 (F) の反応生成物をシェルとしてなるエポキシ樹脂用コアシェル型硬化剤。

7) 上記1) ～6) の硬化剤よりなる群より選ばれる少なくとも1種の硬化剤100質量部に対して、10～50, 000質量部のエポキシ樹脂 (F) からなるエポキシ樹脂用マスターバッチ型硬化剤。

8) エポキシ樹脂 (G) 100質量部に対して、上記1) ～7) の硬化剤よりなる群より選ばれる少なくとも1種の硬化剤をアミン系硬化剤の全量が0.1～100質量部となる量含有し、それらを主成分とする一液性エポキシ樹脂組成物。

【0009】

9) エポキシ樹脂 (G) 100質量部に対して、酸無水物類、フェノール類、ヒドラジド類、およびグアニジン類よりなる群より選ばれる少なくとも1種の硬化剤 (H) を1～200質量部、上記1) ～7) の硬化剤よりなる群より選ばれる少なくとも1種の硬化剤をアミン系硬化剤の全量が0.1～100質量部となる量含有し、それらを主成分とする一液性エポキシ樹脂組成物。

10) 上記8) 又は9) に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する異方導電材料。

11) 上記8) 又は9) に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する導電性接着材料。

12) 上記8) 又は9) に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する絶縁接着材料。

13) 上記8) 又は9) に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する封止材。

【発明の効果】

【0010】

本発明の硬化剤は、高い硬化性と貯蔵安定性の両立に効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明のアミン系硬化剤は、アミンアダクト (A) と低分子アミン化合物 (B) を主成分とし、特定比率で含有する。

アミンアダクト (A) は、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネート化合

物、尿素化合物およびエポキシ樹脂 (C) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物とアミン化合物 (b 1) とを反応して得られるアミノ基を有する化合物である。

アミンアダクト (A) の原料として用いられる、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネート化合物、尿素化合物およびエポキシ樹脂 (C) を下記に示す。

カルボン酸化合物としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、ダイマー酸等が挙げられる。

スルホン酸化合物としては、例えば、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

【0012】

イソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂肪族トリイソシアネート、ポリイソシアネートを挙げることができる。脂肪族ジイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。脂環式ジイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート、4-4'-ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、ノルボルナジイソシアネート、1, 4-イソシアナトシクロヘキサン、1, 3-ビス (2-イソシアナトプロピル-2-イル) シクロヘキサン等を挙げることができる。芳香族ジイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等を挙げることができる。脂肪族トリイソシアネートの例としては、1, 3, 6-トリイソシアネートメチルヘキサン、2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸-2-イソシアナトエチル等を挙げることができる。ポリイソシアネートとしては、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートや上記ジイソシアネート化合物より誘導されるポリイソシアネートが例示される。上記ジイソシアネートより誘導されるポリイソシアネートとしては、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート、カルボジイミド型ポリイソシアネート等がある。

尿素化合物としては、例えば、尿素、メチル尿素、ジメチル尿素、エチル尿素、t-ブチル尿素等が挙げられる。

【0013】

エポキシ樹脂 (C) としては、モノエポキシ化合物、多価エポキシ化合物のいずれか又はそれらの混合物が用いられる。モノエポキシ化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、パラ-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、パラキシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート等を挙げることができる。

多価エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール AD、ビスフェノール S、テトラメチルビスフェノール A、テトラメチルビスフェノール F、テトラメチルビスフェノール AD、テトラメチルビスフェノール S、テトラプロモビスフェノール A、テトラクロロビスフェノール A、テトラフルオロビスフェノール A 等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン等のその他の 2 価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、4, 4- (1- (4- (1- (4-ヒドロキシフェニル) -1-メチルエチル) フェニル) エチリデン) ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；1, 1, 2, 2-テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノール A ノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノール A ノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボ

ラック型エポキシ樹脂等；多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、グリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂； p -オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂；フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂；4, 4-ジアミノジフェニルメタンや m -アミノフェノール等のアミン化合物のグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂等のグリシジル型エポキシ樹脂と、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族エポキシド等が例示される。

【0014】

アミンアダクト (A) の原料として用いられる、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネート化合物、尿素化合物およびエポキシ樹脂 (C) のうち、エポキシ樹脂 (C) が高い硬化性と貯蔵安定性に優れており好ましい。

エポキシ樹脂 (C) としては、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性を高めることができるので、多価エポキシ化合物が好ましい。多価エポキシ化合物としては、アミンアダクトの生産性が圧倒的に高いので、グリシジル型エポキシ樹脂が好ましく、より好ましくは、硬化物の接着性や耐熱性が優れるため多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂であり、更に好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂である。ビスフェノールAをグリシジル化したエポキシ樹脂とビスフェノールFをグリシジル化したエポキシ樹脂が一層好ましい。ビスフェノールAをグリシジル化したエポキシ樹脂が更に一層好ましい。

【0015】

エポキシ樹脂 (C) の全塩素量は、硬化性と貯蔵安定性のバランスの取れた一液性エポキシ樹脂組成物を得るためには、1500ppm以下が好ましい。

より好ましくは1000ppm以下であり、より好ましくは800ppm以下であり、より好ましくは400ppm以下であり、より好ましくは180ppm以下であり、より好ましくは171ppm以下であり、より好ましくは100ppm以下であり、より好ましくは80ppm以下であり、さらに好ましくは50ppm以下である。

アミン化合物 (b1) は、少なくとも1個の一級アミノ基および／または二級アミノ基を有するが三級アミノ基を有さない化合物と、少なくとも1個の三級アミノ基と少なくとも1個の活性水素基を有する化合物が挙げられる。

【0016】

少なくとも1個の一級アミノ基および／または二級アミノ基を有するが三級アミノ基を有さない化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、アニリン、トルイジン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の三級アミノ基を有さない第一アミン類、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、ピペリジン、ピペリドン、ジフェニルアミン、フェニルメチルアミン、フェニルエチルアミン等の三級アミノ基を有さない第二アミン類を挙げることができる。

少なくとも1個の三級アミノ基と少なくとも1個の活性水素基を有する化合物において、活性水素基としては一級アミノ基、二級アミノ基、水酸基、チオール基、カルボン酸、ヒドラジド基が例示される。

【0017】

少なくとも1個の三級アミノ基と少なくとも1個の活性水素基を有する化合物としては、例えば、2-ジメチルアミノエタノール、1-メチル-2-ジメチルアミノエタノール、1-フェノキシメチル-2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-ブトキシメチル-2-ジメチルアミノエタノール、メチルジエタノールアミン、

トリエタノールアミン、N-β-ヒドロキシエチルモルホリン等のアミノアルコール類；2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等のアミノフェノール類；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-アミノエチル-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-フェニルイミダゾリン、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-メチルイミダゾリン、2-メチルイミダゾリン、2, 4-ジメチルイミダゾリン、2-エチルイミダゾリン、2-エチル-4-メチルイミダゾリン、2-ベンジルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-(o-トリル)イミダゾリン、テトラメチレン-ビスイミダゾリン、1, 1, 3-トリメチル-1, 4-テトラメチレン-ビスイミダゾリン、1, 3, 3-トリメチル-1, 4-テトラメチレン-ビスイミダゾリン、1, 1, 3-トリメチル-1, 4-テトラメチレン-ビス-4-メチルイミダゾリン、1, 3, 3-トリメチル-1, 4-テトラメチレン-ビス-4-メチルイミダゾリン、1, 2-フェニレン-ビスイミダゾリン、1, 3-フェニレン-ビスイミダゾリン、1, 4-フェニレン-ビスイミダゾリン、1, 4-フェニレン-ビス-4-メチルイミダゾリン等のイミダゾリン類、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、ジプロピルアミノエチルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、N-メチルピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、ジエチルアミノエチルピペラジン等の三級アミノアミン類；2-ジメチルアミノエタンチオール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトピリジン、4-メルカプトピリジン等のアミノメルカプタン類；N, N-ジメチルアミノ安息香酸、N, N-ジメチルグリシン、ニコチン酸、イソニコチン酸、ピコリン酸等のアミノカルボン酸類；N, N-ジメチルグリシンヒドラジド、ニコチン酸ヒドラジド、イソニコチン酸ヒドラジド等のアミノヒドラジド類を挙げることができる。

【0018】

アミン化合物(b1)としては、貯蔵安定性と硬化性のバランスが優れているので、少なくとも1個の三級アミノ基と少なくとも1個の活性水素基を有する化合物が好ましく、イミダゾール類が更に好ましく、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールが一層好ましい。

本発明においては、アミンアダクト(A)の分子量分布を特定範囲にすることで一液性エポキシ樹脂組成物の硬化性を劇的に向上させることができることを見出した。

即ち、本発明に用いられるアミンアダクト(A)の分子量分布は3以下である。ここで分子量分布は重量平均分子量と数平均分子量の比として定義され、ゲルパーミッションクロマトグラフィー(以下GPCと称す)法を用いてポリスチレン換算で求めた分子量より計算される。アミンアダクト(A)の分子量分布は1.01以上2.5以下が好ましく、1.03以上2.0以下が更に好ましく、1.05以上1.5以下が更に一層好ましい。3以下の分子量分布のアミンアダクト(A)を用いることで、硬化性の高い一液性エポキシ樹脂組成物が得られる。

【0019】

本発明に用いられるアミンアダクト(A)は、例えばエポキシ樹脂(C)とアミン化合物(b1)を、エポキシ樹脂(C)のエポキシ基1当量に対して、アミン化合物(b1)中の活性水素基が好ましくは0.8当量~5当量(更に好ましくは0.9当量~4当量、一層好ましくは0.95当量~3当量)の範囲で、必要に応じて溶剤の存在下において、例えば50~250℃の温度で0.1~10時間反応させることで得られる。エポキシ基

に対する活性水素基の当量比が 0.8 以上にすることで分子量分布が 3 以下のアミンアダクト (A) を得るのに有利であり、当量比が 5 以下で、本発明のアミン系硬化剤に含まれるアミン化合物 (b1) の含量を所望の値にするために行う、未反応のアミン化合物 (b1) の回収が経済的にでき、有利である。

【0020】

アミンアダクト (A) の製造において、必要に応じて用いられる溶剤としては、特別に制限するものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類、メタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類、水、等であり、これらの溶剤は併用しても構わない。用いられた溶剤は蒸留等により除去されることが好ましい。

【0021】

本発明に用いられる低分子アミン化合物 (B) は、一級、二級および/または三級アミノ基を有する化合物が挙げられる。これらは併用することができる。

一級アミノ基を有する化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、アニリン、トルイジン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることができる。

二級アミノ基を有する化合物としては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、ピペリジン、ピペリドン、ジフェニルアミン、フェニルメチルアミン、フェニルエチルアミン等を挙げることができる。

【0022】

三級アミノ基を有する化合物としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0)-ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ (4, 3, 0)-ノネン-5 等の三級アミン類; 2-ジメチルアミノエタノール、1-メチル-2-ジメチルアミノエタノール、1-フェノキシメチル-2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-ブトキシメチル-2-ジメチルアミノエタノール、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-β-ヒドロキシエチルモルホリン等のアミノアルコール類; 2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル)フェノール等のアミノフェノール類; 2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-アミノエチル-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類; 1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-フェニルイミダゾリン、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-メチルイミダゾリン、2-メチルイミダゾリン、2, 4-ジメチルイミダゾリン、2-エチルイミダゾリン、2-エチル-4-メチルイミダゾリン、2-ベンジルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-(o-トリル)-イミダゾリン、テトラメチレン-ビス-イミダゾリン、1, 1, 3-トリメチル-1, 4-テトラメチレン-ビス-イミダゾリン、1, 3, 3-トリメチル-1, 4-テトラメチレン-ビス-イミダゾリン、1, 1, 3-トリメチル-1, 4-テトラメチレン-ビス-4-メチルイミダゾリン、1, 3, 3-トリメチル-1, 4-

ーテトラメチレンービスー4ーメチルイミダゾリン、1, 2ーフェニレンービスーイミダゾリン、1, 3ーフェニレンービスーイミダゾリン、1, 4ーフェニレンービスーイミダゾリン、1, 4ーフェニレンービスー4ーメチルイミダゾリン等のイミダゾリン類、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジプロピルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、ジプロピルアミノエチルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、Nーメチルピペラジン、Nーアミノエチルピペラジン、ジエチルアミノエチルピペラジン等の三級アミノアミン類；2ージメチルアミノエタンチオール、2ーメルカプトベンゾイミダゾール、2ーメルカプトベンゾチアゾール、2ーメルカプトピリジン、4ーメルカプトピリジン等のアミノメルカプタン類；N, Nージメチルアミノ安息香酸、N, Nージメチルグリシン、ニコチン酸、イソニコチン酸、ピコリン酸等のアミノカルボン酸類；N, Nージメチルグリシンヒドラジド、ニコチン酸ヒドラジド、イソニコチン酸ヒドラジド等のアミノヒドラジド類を挙げることができる。

【0023】

低分子アミン化合物（B）としては、貯蔵安定性の優れた一液性エポキシ樹脂組成物が得られるため、三級アミノ基を有する化合物が好ましく、イミダゾール類が更に好ましく、2ーメチルイミダゾール、2ーエチルー4ーメチルイミダゾールが一層好ましい。

本発明では、アミンアダクト（A）に特定量の低分子アミン化合物を含有させることで貯蔵安定性の高い一液性エポキシ樹脂組成物が得られることを見出した。

即ち、本発明において、アミンアダクト（A）100質量部に対する低分子アミン化合物（B）の量は、貯蔵安定性の高い一液性エポキシ樹脂組成物を得るために、0.001質量部以上1質量部以下の範囲である。好ましくは、0.01質量部以上0.8質量部以下、一層好ましくは、0.02質量部以上0.6質量部以下、更に一層好ましくは0.03質量部以上0.4質量部以下である。

低分子アミン化合物（B）は、アミンアダクト（A）の製造後にアミンアダクト（A）に混合しても構わないし、アミンアダクト（A）の製造前および／または製造中に混合しても構わない。また、アミンアダクト（A）の原料であるアミン化合物（b1）の未反応物を低分子アミン化合物（B）として用いても構わない。

【0024】

本発明のアミン系硬化剤の全塩素量は1500ppm以下が好ましい。より好ましくは1000ppm以下であり、より好ましくは800ppm以下であり、より好ましくは400ppm以下であり、より好ましくは180ppm以下であり、より好ましくは171ppm以下であり、より好ましくは100ppm以下であり、より好ましくは80ppm以下であり、さらに好ましくは50ppm以下である。全塩素量が1500ppm以下で硬化性と貯蔵安定性のバランスの高い一液性エポキシ樹脂組成物を得ることができる。

アミン系硬化剤の形態としては、25℃で固体状であること、即ち、軟化点が25℃を超えることが好ましい。より好ましくは、軟化点が40℃以上、一層好ましくは軟化点が60℃以上、より一層好ましくは70℃以上である。25℃で固体状であるアミン系硬化剤を用いることで、貯蔵安定性の高い一液性エポキシ樹脂組成物が得られる。

【0025】

固体状のアミン系硬化剤としては、更に、塊状、顆粒状、粉末状、などが挙げられるが、好ましくは顆粒状または粉末状であり、さらに好ましくは粉末状である。本発明において粉末状とは、特別に制限するものではないが、0.1～50μmの平均粒径が好ましく、さらに好ましくは0.5～10μmの平均粒径である。50μm以下にすることで、均質な硬化物を得ることができる。本発明でいう粒径とは、光散乱法で測定されるストークス径を指すものである。また平均粒径は、メディアン径を指すものである。また、その形状は特に制限は無く、球状、不定形いずれでも良く、一液性エポキシ樹脂組成物の低粘度化のためには、球状が好ましい。ここで球状とは、真球は勿論の事、不定形の角が丸みを帯びた形状をも包含する。

本発明の潜在性硬化剤は、本発明のアミン系硬化剤をイソシアネート（D）と活性水素

化合物(E)の反応により得られた皮膜で被覆することで得られる。

【0026】

イソシアネート(D)としては、1分子中に1個以上のイソシアネート基を有する化合物であればよいが、好ましくは1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いることであり、好ましいイソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、低分子トリイソシアネート、ポリイソシアネートを挙げることができる。脂肪族ジイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。脂環式ジイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート、4-4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1,4-イソシアナトシクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン、1,3-ビス(2-イソシアナトプロピル-2-イル)-シクロヘキサン等を挙げることができる。芳香族ジイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート等を挙げることができる。低分子トリイソシアネートの例としては、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、2,6-ジイソシアナトヘキサン酸-2-イソシアナトエチル、2,6-ジイソシアナトヘキサン酸-1-メチル-2-イソシアネートエチル等の脂肪族トリイソシアネート化合物、トリシクロヘキシルメタントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート等の脂環式トリイソシアネート化合物、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート等の芳香族トリイソシアネート化合物等を挙げることができる。ポリイソシアネートとしては、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートや上記ジイソシアネート、低分子トリイソシアネートより誘導されるポリイソシアネートが例示される。上記ジイソシアネート、トリイソシアネートより誘導されるポリイソシアネートとしては、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート、カルボジイミド型ポリイソシアネート等がある。

【0027】

これらイソシアネート(D)は併用して用いることができる。

イソシアネート(D)としては、脂肪族トリイソシアネート化合物が好ましく、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、2,6-ジイソシアナトヘキサン酸-2-イソシアナトエチルが更に好ましい。

本発明に用いられる活性水素化合物(E)としては、水、1分子中に1個以上の一級および/または二級アミノ基を有する化合物、1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物が例示される。これらは併用する事もできる。水、1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物が好ましい。

【0028】

活性水素化合物(E)として用いられる1分子中に1個以上の一級および/または二級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミンを使用することができる。脂肪族アミンの例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン等のアルキルアミン。エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン。ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンジアミン等のポリオキシアリレンポリアミン類等を挙げることができる。脂環式アミンの例としては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン等を挙げることができる。芳香族アミンとしては、アニリン、トリイジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフ

エニルスルホン等を挙げることができる。

【0029】

活性水素化合物 (E) として用いられる 1 分子中に 1 個以上の水酸基を有する化合物としては、アルコール化合物とフェノール化合物が例示される。アルコール化合物としては、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチル等のモノアルコール類、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、水添ビスフェノール A、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類を挙げることができる。また、1 分子中に 1 個以上のエポキシ基を有する化合物と、1 分子中に 1 個以上の水酸基、カルボキシル基、一級または二級アミノ基、メルカプト基を有する化合物との反応により得られる二級水酸基を 1 分子中に 2 個以上有する化合物も多価アルコール類として例示される。これらのアルコール化合物においては、第一、第二、または第三アルコールのいずれでもよい。フェノール化合物としては、石炭酸、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、モチール、ナフトール等のモノフェノール類、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ピロガロール、フロログルシン等の多価フェノール類を挙げることができる。これら 1 分子中に 1 個以上の水酸基を有する化合物としては、多価アルコール類や多価フェノール類等が好ましい。多価アルコール類が更に好ましい。

【0030】

イソシアネート (D) と活性水素化合物 (E) の反応は、通常 -10°C ~ 150°C の温度範囲で、10 分 ~ 12 時間の反応時間で行われる。必要により分散媒中に行なうことができる。分散媒としては、溶媒、可塑剤、樹脂類等が例示される。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸 n -ブチル、プロピレングリコールモノメチルエチルエーテルアセテート等のエステル類、メタノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類、水、等が例示される。可塑剤としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)等のフタル酸ジエステル系、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)等の脂肪族二塩基酸エステル系、リン酸トリクレジル等のリン酸トリエステル系、ポリエチレングリコールエステル等のグリコールエステル系等が例示される。樹脂類としては、シリコン樹脂類、エポキシ樹脂類、フェノール樹脂類等が例示される。

【0031】

イソシアネート (D) と活性水素化合物 (E) との量比は、特に制限は無いが通常、イソシアネート (D) 中のイソシアネート基と活性水素化合物 (E) 中の活性水素との当量比が 1 : 0.1 ~ 1 : 1000 の範囲で用いられる。

イソシアネート成分 (D) と活性水素化合物 (E) との反応物で、本発明のアミン系硬化剤を被服する方法としては、得られた反応物を溶解し、本発明のアミン系硬化剤を分散させた液体中で反応物の溶解度を下げて、本発明のアミン系硬化剤の表面に析出させる方法、本発明のアミン系硬化剤が分散媒中に分散した状態での存在下に、イソシアネート (D) と活性水素化合物 (E) とを反応させて、反応物を本発明のアミン系硬化剤の表面に析出させる、あるいは本発明のアミン系硬化剤の表面を反応の場とし、そこで反応物を生成させる方法等が挙げられる。後者の方法が反応と被服を同時に行なうことができ好まし

い。

【0032】

得られた皮膜は、波数 $1630\text{ cm}^{-1} \sim 1680\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基 (x) を有することが好ましい。結合基 (x) としては、ウレア結合が特に好ましい。更に、得られた皮膜は、 $1680 \sim 1725\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基 (y)、および/または、波数が $1730 \sim 1755\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基 (z) を有することが好ましい。結合基 (y) としてはビュレット結合が、結合基 (z) としてはウレタン結合が特に好ましい。

このウレア結合、ビュレット結合はイソシアネート (D) と水および/または 1 分子中に 1 個以上の一級および/または二級アミノ基を有するアミン化合物との反応により生成される。また、ウレタン結合は、イソシアネート (D) と 1 分子中に 1 個以上の水酸基を有する化合物との反応により生成される。

結合基 (x)、結合基 (y) と結合基 (z) は、フーリエ変換式赤外分光光度計 (FT-IR と称す) を用いて測定することができる。

本発明の潜在性硬化剤は、次に説明するコアシエル型硬化剤にすることで、更に高い貯蔵安定性が得られ、好ましい。

本発明のコアシエル型硬化剤は、本発明のアミン系硬化剤および/または本発明の潜在性硬化剤をコアとし、本発明のアミン系硬化剤とエポキシ樹脂 (F) の反応生成物をシエルとした硬化剤である。

【0033】

本発明に用いられるエポキシ樹脂 (F) としては、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール AD、ビスフェノール S、テトラメチルビスフェノール A、テトラメチルビスフェノール F、テトラメチルビスフェノール AD、テトラメチルビスフェノール S、テトラブプロモビスフェノール A、テトラクロロビスフェノール A、テトラフルオロビスフェノール A 等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン等のその他の 2 価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、4, 4- (1- (4- (1- (4-ヒドロキシフェニル) -1-メチルエチル) フェニル) エチリデン)-ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；1, 1, 2, 2-テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノール A ノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノール A ノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂等；多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、グリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂；p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂；フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂；4, 4-ジアミノジフェニルメタンや m-アミノフェノール等のアミン化合物のグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂等のグリシジル型エポキシ樹脂と、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族エポキシサイド等が例示される。

【0034】

エポキシ樹脂 (F) としては、得られる硬化物の接着性や耐熱性が優れるため、グリシジル型エポキシ樹脂が好ましく、より好ましくは、硬化物の接着性や耐熱性が優れるため多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂であり、更に好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂である。ビスフェノール A をグリシジル化したエポキシ樹脂とビスフェノール F をグリシジル化したエポキシ樹脂が一層好ましい。ビスフェノール A をグリシジル化したエポキシ樹脂が更に一層好ましい。

エポキシ樹脂 (F) の全塩素量は、硬化性と貯蔵安定性のバランスの取れた一液性エポ

キシ樹脂組成物を得るためには、1 5 0 0 p p m以下が好ましい。

より好ましくは1 0 0 0 p p m以下であり、より好ましくは8 0 0 p p m以下であり、より好ましくは4 0 0 p p m以下であり、より好ましくは1 8 0 p p m以下であり、より好ましくは1 7 1 p p m以下であり、より好ましくは1 0 0 p p m以下であり、より好ましくは8 0 p p m以下であり、さらに好ましくは5 0 p p m以下である。

【0 0 3 5】

本発明のアミン系硬化剤とエポキシ樹脂 (F) との反応は、通常 - 1 0 °C ~ 1 5 0 °C、好ましくは0 °C ~ 1 0 0 °Cの温度範囲で、1 ~ 1 6 8 時間、好ましくは2 時間 ~ 7 2 時間の反応時間で行われ、分散媒中に行なうこともできる。分散媒としては、溶媒、可塑剤等が例示される。

溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエチルエーテルアセテート等のエステル類、メタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類、水、等が例示される。可塑剤としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ (2-エチルヘキシル) 等のフタル酸ジエステル系、アジピン酸ジ (2-エチルヘキシル) 等の脂肪族二塩基酸エステル系、リン酸トリクレジル等のリン酸トリエステル系、ポリエチレングリコールエステル等のグリコールエステル系等が例示される。

【0 0 3 6】

本発明のアミン系硬化剤とエポキシ樹脂 (F) とを反応させる時の量比は、特に制限が無いが通常、質量比で1 : 0 . 0 0 1 ~ 1 : 1 0 0 0 の範囲、好ましくは1 : 0 . 0 1 ~ 1 : 1 0 0 の範囲で用いられる。

本発明のアミン系硬化剤とエポキシ樹脂 (F) との反応生成物からなるシェル (以下、本シェルと称す) で、本発明のアミン系硬化剤および/または本発明の潜在性硬化剤からなるコア (以下、本コアと称す) を被服する方法としては、本シェルを溶解し、本コアを分散させた分散媒中で本シェルの溶解度を下げて、本コアの表面に析出させる方法、本コアをエポキシ樹脂 (F) および/またはエポキシ樹脂 (F) が溶解した分散媒に分散した後、本発明のアミン系硬化剤とエポキシ樹脂 (F) とを反応させて、本シェルを本コアの表面に析出させる、あるいは本コアの表面を反応の場として、そこで本シェルを生成させる方法等が挙げられる。後者の方法が反応と被服を同時に行なうことができ好ましい。

【0 0 3 7】

また、後者の場合、本発明のアミン系硬化剤は、本コア中のアミン系硬化剤を使用して構わないし、別途添加しても構わない。

本コアの表面を覆う本シェルの厚みは、平均層厚で5 ~ 1 0 0 0 n mが好ましい。5 n m以上で貯蔵安定性が得られ、1 0 0 0 n m以下で、実用的な硬化性を得られる。ここでいう層の厚みは、透過型電子顕微鏡により観察される。特に好ましいシェルの厚みは、平均層厚で5 0 ~ 7 0 0 n mである。

本発明のアミン系硬化剤、潜在性硬化剤、コアシェル型硬化剤よりなる群より選ばれる少なくとも1種の硬化剤を次に説明するマスターバッチ型硬化剤にすることで、一液性エポキシ樹脂組成物を得る時に、エポキシ樹脂との混合が容易になり好ましい。

【0 0 3 8】

本発明のエポキシ樹脂用マスターバッチ型硬化剤は、本発明のアミン系硬化剤、潜在性硬化剤、コアシェル型硬化剤よりなる群より選ばれる少なくとも1種の硬化剤1 0 0 質量部に対して、1 0 ~ 5 0 , 0 0 0 質量部 (好ましくは2 0 ~ 2 0 , 0 0 0 質量部) のエポキシ樹脂 (F) より構成される。エポキシ樹脂 (F) が1 0 質量部以上で取り扱いが容易なエポキシ樹脂用マスターバッチ型硬化剤が得られ、5 0 , 0 0 0 質量部以下で実質的に硬化剤としての性能を発揮する。

本発明のエポキシ樹脂用マスターバッチ型硬化剤を製造する方法として、先に製造された本発明のアミン系硬化剤、潜在性硬化剤、コアシェル型硬化剤よりなる群より選ばれる

少なくとも1種の硬化剤を、例えば、三本ロール等を用いてエポキシ樹脂(F)中に分散させる方法や、エポキシ樹脂(F)の中で潜在性硬化剤および/またはコアシエル型硬化剤の生成反応を行い、潜在性硬化剤および/またはコアシエル型硬化剤を得ると同時に、エポキシ樹脂用マスターバッチ型硬化剤を得る方法等が例示される。後者が、生産性が高く好ましい。

【0039】

本発明のエポキシ樹脂用マスターバッチ型硬化剤は室温で液状又はペースト状が好ましい。より好ましくは、25℃での粘度が50万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、更に好ましくは、1000~30万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、一層好ましくは3000~20万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。

粘度が50万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下で作業性が高く、容器への付着量を下げて廃棄物の低減が可能であり好ましい。

本発明のエポキシ樹脂用マスターバッチ型硬化剤は、本発明の潜在性硬化剤および/またはコアシエル型硬化剤とエポキシ樹脂(F)より構成されるが、その機能を低下させない範囲で、その他の成分を含有することができる。その他の成分の含有量は、好ましくは30質量%未満である。

エポキシ樹脂(G)に、本発明のアミン系硬化剤、潜在性硬化剤、コアシエル型硬化剤よりなる群より選ばれる少なくとも1種の硬化剤(以下本硬化剤と称す)を混合して本発明の一液性エポキシ樹脂組成物が得られる。

【0040】

本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂(G)は、平均して1分子当たり2個以上のエポキシ基を有するものであればよく、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、テトラフルオロビスフェノールA等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等のその他の2価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂等；多価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；グリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂；p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂；フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂；4,4-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノール等のアミン化合物のグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂と、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族エポキシサイド等が例示される。

【0041】

また、本発明に用いられるエポキシ樹脂(G)は、エポキシ樹脂の高分子量体で、自己成膜性を有する一般にフェノキシ樹脂と呼ばれる樹脂をも包含される。エポキシ樹脂(G)の全塩素量は、硬化性と貯蔵安定性のバランスの取れた一液性エポキシ樹脂組成物を得るためには、1500ppm以下が好ましい。より好ましくは1000ppm以下であり、より好ましくは800ppm以下であり、より好ましくは400ppm以下であり、より好ましくは180ppm以下であり、より好ましくは171ppm以下であり、より好ましくは100ppm以下であり、より好まし

くは 8 0 p p m 以下であり、さらに好ましくは 5 0 p p m 以下である。

本硬化剤とエポキシ樹脂 (G) の混合比は、硬化性、硬化物の特性の面から決定されるものであるが、好ましくはエポキシ樹脂 (G) 1 0 0 質量部に対して、本硬化剤中に含まれるアミン系硬化剤量が 0. 1 ~ 1 0 0 質量部となる量で用いればよい。より好ましくは、0. 2 ~ 8 0 質量部、更に好ましくは、0. 5 ~ 6 0 質量部である。0. 1 質量部以上で実用的に満足し得る硬化性能を得ることができ、1 0 0 質量部以下で、アミン系硬化剤が偏在することなく、バランスの良い硬化性能を有する硬化剤を与える。

【0 0 4 2】

本発明の一液性エポキシ樹脂組成物は、本硬化剤以外に硬化剤 (H) を併用することができる。

硬化剤 (H) は、酸無水物類、フェノール類、ヒドラジド類およびグアニジン類より成る群より選ばれる。複数を併用することもできる。

酸無水物類としては、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水-3-クロロフタル酸、無水-4-クロロフタル酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水ジメチルコハク酸、無水ジクロールコハク酸、メチルナジック酸、ドテシルコハク酸、無水クロレンジック酸、無水マレイン酸等；フェノール類としては、例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノール A ノボラック等；ヒドラジン類としては、例えば、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、p-オキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド等；グアニジン類としては、例えば、ジシアンジアミド、メチルグアニジン、エチルグアニジン、プロピルグアニジン、ブチルグアニジン、ジメチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トルイルグアニジン等が例示される。

【0 0 4 3】

硬化剤 (H) として好ましいのは、グアニジン類および酸無水物類である。さらに好ましくは、ジシアンジアミド、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルナジック酸である。

硬化剤 (H) を使用する場合、エポキシ樹脂 (G) 1 0 0 質量部に対して、硬化剤 (H) を 1 ~ 2 0 0 質量部、本硬化剤をアミン系硬化剤の全量が 0. 1 ~ 1 0 0 質量部となる量で用いるのが好ましい。

この範囲で用いることで硬化性と貯蔵安定性に優れた組成物を与え、耐熱性、耐水性に優れた硬化物を得ることができる。

本硬化剤を用いて一液性エポキシ樹脂組成物を製造する場合には、所望によって、増量剤、補強材、充填材、導電微粒子、顔料、有機溶剤、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、樹脂類、カップリング剤等を添加することができる。充填剤の例としては、例えば、コーラール、ガラス繊維、アスベスト繊維、ほう素繊維、炭素繊維、セルロース、ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、石英粉、鉱物性ケイ酸塩、雲母、アスベスト粉、スレート粉、カオリン、酸化アルミニウム三水和物、水酸化アルミニウム、チョーク粉、石こう、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、ペントン、シリカ、エアロゾル、リトポン、バライト、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、金、アルミニウム粉、鉄粉等を挙げることができ、これらはいずれもその用途に応じて有効に用いられる。有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。反応性希釈剤としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、N, N'-グリシジル- α -トリルイジン、フェニルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。非反応性希釈剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジベート、石油系溶剤等が挙げられる。樹脂類としては、例えば、ポリエステル

樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、メラミン樹脂やウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、アルキッド変性エポキシ樹脂等の変性エポキシ樹脂が挙げられる。

【0044】

本発明の一液性エポキシ樹脂組成物は、本硬化剤とエポキシ樹脂（G）および必要に応じ硬化剤（H）が主成分である。本発明の一液性エポキシ樹脂組成物は加熱により硬化することで所望の性能が発現されるが、ここで言う主成分とは、加熱による硬化反応の主体をなす成分であることを意味し、加熱硬化性成分の60%以上である事が好ましい。更に好ましくは70%以上である。

一液性エポキシ樹脂組成物の内、硬化に関与しない成分としては、例えば、増量剤、補強材、充填材、導電粒子、顔料、有機溶剤、樹脂類等が挙げられるが、これらの成分は一液性エポキシ樹脂組成物全体に対して0～90質量%の範囲で使用されるのが好ましい。

【0045】

本発明の一液性エポキシ樹脂組成物は、接着剤、封止材、充填材料、絶縁材料、導電材料、異方導電材料、シール材料、プリプレグ等として有用である。接着剤としては、液状接着剤やフィルム状接着剤、ダイボンディング材等として有用である。封止材としては、固形封止材や液状封止材、フィルム状封止材等として有用であり、液状封止材としては、アンダーフィル材、ポッティング材、ダム材等として有用である。絶縁材料としては、絶縁接着フィルム、絶縁接着ペースト、ソルダーレジスト等として、導電材料としては導電フィルム、導電ペースト等として、異方導電材料としては、異方導電性フィルム、異方導電性ペースト等として有用である。

【0046】

導電材料や異方導電材料として用いる場合は、本発明の一液性エポキシ樹脂組成物に導電粒子を分散させて用いられる。導電粒子としては半田粒子、ニッケル粒子、金属の表面を他の金属で被覆した粒子、銅と銀の傾斜粒子等の金属粒子や、例えば、スチレン樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、スチレンーブタジエン樹脂等の樹脂粒子に金、ニッケル、銀、銅、半田などの導電性薄膜で被覆を施した粒子等が使用される。一般に導電粒子は1～20 μ m程度の球形の微粒子である。フィルムにする場合は、一液性エポキシ樹脂組成物に溶剤を配合し、例えば、ポリエステル、ポリエチレン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等の基材に塗布後溶剤を乾燥させる方法等がある。

絶縁材料や封止材として用いる場合は、本発明の組成物に、シリカ等のフィラーを充填剤として添加する。フィルムにする場合は、一液性エポキシ樹脂組成物に溶剤を配合し、ポリエステル等の基材に塗布後溶剤を乾燥させる方法等がある。

【実施例】

【0047】

本発明を実施例に基づき、更に詳しく説明するが本発明の技術範囲およびその実施態様はこれらに限定されるものではない。実施例及び比較例中の「部」または「%」は特記しない限り質量基準である。

以下に述べる手法により、本実施例および比較例に係る樹脂およびその硬化物の物性評価試験を行った。

(1) エポキシ当量

1当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量（g）であり、JIS K-7236に準拠して求めた。

(2) 全塩素量

試料1gを25mlのエチレングリコールモノブチルエーテルに溶解し、これに1規定KOHのプロピレングリコール溶液25mlを加えて20分間煮沸したのち、硝酸銀水溶液で滴定した。

【0048】

(3) 加水分解性塩素量

試料 3 g を 50 ml のトルエンに溶解し、これに 0.1 規定 KOH のメタノール溶液 20 ml を加えて 15 分間煮沸した後、硝酸銀水溶液で滴定した。

(4) 粘度

25℃でBM型粘度計を使用して測定した。

(5) 軟化点

JIS K-7234 (環球法) に準拠した。

(6) FT-IR 測定

日本分光 (株) 社製 FT/IR-410 を使用し吸光度を測定した。

【0049】

(7) 分子量分布

東ソー (株) 製 HLC 8220 GPC (検出器: RI) を用い、カラム: PL gel 13 μ MIXED-E (ポリマーラボラトリー社製) 2 本、溶離液: ジメチルホルムアミド 1% リチウムブロマイド溶液、検量線: ポリスチレンの条件でゲルパーミッションクロマトグラフィを行ない、重量平均分子量を数平均分子量で割った値で分子量分布を示した。

(8) マスターバッチ型硬化剤からのコアシェル型硬化剤の分離

マスターバッチ型硬化剤を、キシレンを用いて、エポキシ樹脂が無くなるまで洗浄と濾過を繰り返す。次に、キシレンが無くなるまでシクロヘキサンで洗浄と濾過を繰り返す。シクロヘキサンを濾別し、50℃以下の温度でシクロヘキサンを完全に除去乾燥する。

(9) ゲルタイム測定

(株) テイ・エスエンジニアリング社製のキュラストメーター V 型を使用し、JIS K 6300 に準拠して求めた。

【0050】

(10) 一液性エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性

実施例または比較例で製造したマスターバッチ型硬化剤 30 部をビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 189 g/当量、全塩素量 1200 ppm: 以下エポキシ樹脂 c-3 と称す) 100 部と混合、一液性エポキシ樹脂を製造し、40℃で 1 週間貯蔵し、貯蔵後の粘度を貯蔵前粘度割った値 (以下粘度倍率と称す) により貯蔵安定性を評価した。粘度倍率が 2 倍未満を○、2 倍以上 3 倍未満を△、3 倍以上を×、貯蔵途中でゲル化したものを××とした。

(11) 一液性エポキシ樹脂組成物の硬化性

実施例または比較例で製造したマスターバッチ型硬化剤 30 部をエポキシ樹脂 c-3 の 100 部と混合、一液性エポキシ樹脂を製造、100℃でゲルタイムを測定し、一液性エポキシ樹脂組成物の硬化性の指標にした。

【0051】

[製造例 1]

(アミンアダクト (A) の製造)

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 175 g/当量、全塩素量 1600 ppm: 以下エポキシ樹脂 c-1 と称す) 1 当量と、2-メチルイミダゾール 1 当量 (活性水素換算) を、n-ブタノールとトルエンの 1/1 混合溶媒中 (樹脂分 50%) 80℃で 6 時間反応させた。その後、減圧下 200℃で未反応の 2-メチルイミダゾールが 10 ppm 未満になるまで蒸留を行ない、溶剤と共に留去し、アミンアダクト a-1 を得た。得られたアミンアダクトの分子量分布は 1.4 であった。

[製造例 2]

(アミンアダクト (A) の製造)

2-メチルイミダゾールの仕込み量を 2 当量にした以外は製造例 1 と同様にしてアミンアダクトの製造を行ない、アミンアダクト a-2 を得た。得られたアミンアダクトの分子量分布は 1.1 であった。

【0052】

[製造例 3]

(アミンアダクト (A) の製造)

2-メチルイミダゾールの仕込み量を0.85当量にした以外は製造例1と同様にしてアミンアダクトの製造を行ない、アミンアダクトa-3を得た。得られたアミンアダクトの分子量分布は2.1であった。

[製造例4]

(アミンアダクト(A)の製造)

2-メチルイミダゾールの仕込み量を0.7当量にした以外は製造例1と同様にしてアミンアダクトの製造を行ない、アミンアダクトa-5を得た。得られたアミンアダクトの分子量分布は3.7であった。

【0053】

[実施例1]

製造例1で得たアミンアダクトa-1の100質量部を溶融し、これに0.8質量部の2-エチル-4-メチルイミダゾールを均一に混合し、室温に冷却後粉碎して、軟化点が97℃、平均粒径2.5 μ mのアミン系硬化剤A-1を得た。200質量部のエポキシ樹脂c-1に、アミン系硬化剤A-1を100質量部、水1.5質量部、トリレンジイソシアネート5質量部を加えて、40℃で攪拌しながら3時間反応を続けた。その後、シエル形成反応を50℃で8時間行ない、マスターバッチ型硬化剤K-1を得た。

マスターバッチ型硬化剤K-1からキシレンを用いてコアシエル型硬化剤を分離し、FT-IR測定により、結合基(x)、(y)、(z)を有することが確認された。

更に、100部のエポキシ樹脂c-3に、得られたマスターバッチ型硬化剤K-1を30部配合したときの一液性エポキシ樹脂組成物の硬化性と貯蔵安定性を評価した。得られた結果を表1に示す。

【0054】

[実施例2、3]

表1で示した配合で、実施例1と同様にしてアミン系硬化剤A-2、A-3を得た。得られたアミン系硬化剤の特性を表1に示す。

更に、表1の配合で実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤K-2、K-3を得た。何れも実施例1と同様にして結合基(x)、(y)、(z)を有することを確認し、実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤K-2、K-3を硬化剤としたときの一液性エポキシ樹脂組成物の硬化性と貯蔵安定性を評価した。評価結果を表1に示す。

【0055】

[実施例4]

1当量のビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポキシ当量165g/当量、全塩素量300ppm:以下エポキシ樹脂c-2と称す)と、2-メチルイミダゾール1当量(活性水素換算)を、n-ブタノールとトルエンの1/1混合溶媒中(樹脂分50%)80℃で6時間反応させた。その後、減圧下200℃で未反応の2-メチルイミダゾールと溶剤を留去し、2-メチルイミダゾールが0.05質量%(樹脂分に対して)とになった時点で蒸留を終了し、分子量分布が1.4のアミンアダクト(アミンアダクトa-4と称す)と0.05質量%の2-メチルイミダゾールよりなるアミン系硬化剤A-4を得た。それを室温下で粉碎して、軟化点が101℃、平均粒径2.4 μ mのアミン系硬化剤A-4を得た。

更に、表1の配合で実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤K-4を得た。実施例1と同様にして結合基(x)、(y)、(z)を有することを確認し、実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤K-4を硬化剤としたときの一液性エポキシ樹脂組成物の硬化性と貯蔵安定性を評価した。評価結果を表1に示す。

【0056】

[比較例1]

表1で示した配合で、実施例1と同様にしてアミン系硬化剤A-5を得た。得られたアミン系硬化剤の特性を表1に示す。

更に、表1の配合で実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤K-5を得た。実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤K-5を硬化剤としたときの一液性エポキシ樹脂

脂組成物の硬化性と貯蔵安定性を評価した。評価結果を表1に示す。

表1に示したようにアミンアダクト(A)の分子量分布が3を越える本比較例では、硬化温度条件でアミンアダクト(A)のエポキシ樹脂への拡散性が低下するため、硬化性が低い結果となっている。

【0057】

〔比較例2〕

1当量のエポキシ樹脂c-1と、2-メチルイミダゾール0.85当量(活性水素換算)を、n-ブタノールとトルエンの1/1混合溶媒中(樹脂分50%)80℃で6時間反応させた。その時の未反応の2-メチルイミダゾール量は2.0質量%(樹脂分に対して)であった。その後、減圧下180℃で溶剤を留去し、分子量分布が2.1のアミンアダクト(アミンアダクトa-6と称す)と2-メチルイミダゾールを2.0質量%含有するアミン系硬化剤を得た。

それを室温下で粉碎して、軟化点が94℃、平均粒径2.5μmのアミン系硬化剤A-6を得た。

更に、表1の配合で実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤K-6を得た。実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤K-6を硬化剤としたときの一液性エポキシ樹脂組成物の硬化性と貯蔵安定性を評価した。評価結果を表1に示す。

表1に示したように低分子アミン化合物(B)が1質量部を越える本比較例では、低分子アミン化合物(B)が貯蔵中にエポキシ樹脂と反応し、貯蔵安定性の低い結果となっている。

【0058】

〔比較例3〕

表1で示した配合(アミンアダクトa-1のみ)で、実施例1と同様にしてアミン系硬化剤A-7を得た。得られたアミン系硬化剤の特性を表1に示す。

更に、表1の配合で実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤K-7を得、実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤K-7を硬化剤としたときの一液性エポキシ樹脂組成物の硬化性と貯蔵安定性を評価した。評価結果を表1に示す。

表1に示したように低分子アミン化合物(B)が0.001質量部未満の本比較例ではマスターバッチ型硬化剤を製造する時に緻密なシェルを形成することができず、貯蔵安定性の低い結果となっている。

【0059】

〔比較例4〕

1当量のエポキシ樹脂c-1と、2-メチルイミダゾール2当量(活性水素換算)を、n-ブタノールとトルエンの1/1混合溶媒中(樹脂分50%)80℃で6時間反応させた。その後、減圧下180℃で溶剤を留去し、分子量分布が1.1のアミンアダクト(アミンアダクトa-7と称す)と2-メチルイミダゾールを20質量%含有するアミン系硬化剤を得た。

それを冷却下で粉碎して、軟化点が60℃、平均粒径7.1μmのアミン系硬化剤A-7を得た。

更に、表1の配合で実施例1と同様にしてマスターバッチ型硬化剤の製造を試みたが、途中でゲル化し、マスターバッチ型硬化剤は得られなかった。

【0060】

【表1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
アミン系硬化剤	アミンアダクト (A) 分子量分布	a-1 100部 1.4	a-2 100部 1.1	a-3 100部 2.1	a-4 100部 1.4	a-5 100部 3.7	a-6 100部 2.1	a-1 100部 1.4	a-7 100部 1.1
	低分子アミン化合物 (B)	2E4MZ 0.6部	TEDA 0.2部	2MZ 0.3部	2MZ 0.05部	TEDA 0.2部	2MZ 2部	-	2MZ 20部
	軟化点	97℃	102℃	103℃	101℃	103℃	94℃	103℃	60℃
	平均粒径 (μ)	2.5	2.9	1.9	2.4	2.0	2.5	1.9	7.1
マスターバッチ 型硬化剤	アミン系硬化剤	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部
	エポキシ樹脂	c-1 200部	c-2 200部	c-2 200部	c-2 200部	c-2 200部	c-2 200部	c-1 200部	c-2 200部
	水	1.5部	2部	2.2部	2部	2部	2部	1.5部	2部
	イソシアネート	TDI 5部	OTI 8部	MR-200 11部	MR-200 9部	MR-200 9部	MR-200 9部	TDI 5部	TDI 7部
一液性エポキシ樹脂組成物性能 貯蔵安定性 硬化性		○ 12分	△ 3分	○ 45分	○ 11分	△ 硬化せず	×× 13分	×× 15分	×× 硬化剤製造中 ゲル化

エポキシ樹脂 c-1: ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 175 g/当量、全塩素量 1600 ppm)

エポキシ樹脂 c-2: ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 165 g/当量、全塩素量 300 ppm)

エポキシ樹脂 c-3: ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 189 g/当量、全塩素量 1200 ppm)

2MZ: 2-メチルイミダゾール

TEDA: トリエチレンジアミン

2E4MZ: 2-エチル-4-メチルイミダゾール

TDI: トリレンジイソシアネート

OTI: 1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネート-4-イソシアネート

MR-200: 日本ポリウレタン社製ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート

【0061】

【実施例 5】

予め平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ に粉碎したジシアンジアミド 8 質量部に、実施例 3 で得られたマスターバッチ型硬化剤 K-3 の 3 質量部とエポキシ樹脂 c-3 の 95 質量部、EP-4023 (アデカ (株) 製 CTBN 変性エポキシ樹脂) 5 質量部、炭酸カルシウム 20 質量部を加えて均一に混合し、一液性エポキシ樹脂組成物を得た。得られた組成物は $40^\circ\text{C} \times 1$ 週間貯蔵後も使用可能であり、 140°C で硬化した。

【0062】

[実施例 6]

エポキシ樹脂 c-1 の 100 質量部に無水メチルヘキサヒドロフタル酸 80 質量部、球状熔融シリカ粉末 (平均粒径 $10\ \mu\text{m}$) 300 質量部を加えて均一に混合し、それに実施例 4 で得られたマスターバッチ型硬化剤 K-4 の 6 質量部を加え均一に混合し、液状封止材を得た。

得られた液状封止材を基板と LSI との間に挟み、 100°C で 3 時間加熱した後更に 150°C で 3 時間加熱した結果、液状封止材は硬化し、封止材として有用であった。本組成物の液状封止材は、絶縁接着ペーストとしても有用であった。

【0063】

[実施例 7]

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 $2500\ \text{g/当量}$) 100 質量部を酢酸エチル 40 質量部に溶解し、それに、実施例 3 で得られたマスターバッチ型硬化剤 K-3 の 50 質量部と粒径 $5\ \mu\text{m}$ の導電粒子 (金メッキを施した架橋ポリスチレン) 8 質量部とを加え均一に混合し、一液性エポキシ樹脂組成物を得た。これをポリエステルフィルム上に塗布し、 60°C で酢酸エチルを乾燥除去し、異方導電性フィルムを得た。

得られた異方導電性フィルムを電極間に挟み、 200°C のホットプレート上で $30\ \text{kg/cm}^2$ 、20 秒間熱圧着を行った結果、電極間が接合し、導通がとれ、異方導電性材料として有用であった。

【産業上の利用可能性】

【0064】

本発明の硬化剤を用いた一液性エポキシ樹脂組成物は、接着剤、封止材、充填材、絶縁材料、導電材料、異方導電材料、プリプレグ、フィルム状接着剤、異方導電性フィルム、異方導電性ペースト、絶縁接着フィルム、絶縁接着ペースト、アンダーフィル材、ポッティング材、ダイボンディング材、導電ペースト、ソルダーレジスト等の分野で好適に利用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、高い硬化性と貯蔵安定性を両立し得る一液性エポキシ樹脂組成物およびそれを得るための潜在性硬化剤、そして、貯蔵安定性が高く、低温あるいは短時間の硬化条件であっても、高い接続信頼性、接着強度、高い封止性が得られる異方導電材料、導電性接着材料、絶縁接着材料、封止材料等を提供することを目的とする。

【解決の手段】 アミンアダクト（A）と低分子アミン化合物（B）を主成分とするアミン系硬化剤であって、アミンアダクト（A）の重量平均分子量と数平均分子量の比として定義される分子量分布が3以下であって、低分子アミン化合物（B）の含有量がアミンアダクト（A）100質量部に対して0.001質量部～1質量部であることを特徴とするアミン系硬化剤。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-102617
受付番号	50400539622
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 4月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月31日

特願 2 0 0 4 - 1 0 2 6 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社